

PATENT
0171-0993P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: ICHIROKU, Nobuhiro et al. Conf.:

Appl. No.: NEW Group:

Filed: July 18, 2003 Examiner:

For: PHENOLIC HYDROXYL-BEARING POLYIMIDE
RESIN, MAKING METHOD AND POLYIMIDE
RESIN COMPOSITION

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 18, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-211425	July 19, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
for Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/sll
0171-0993P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

ICHIROKU, Nobuhiro et al
July 18, 2003
B5KB1,4UP
(703) 205-8000
0171-0793P
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月19日

出願番号

Application Number:

特願2002-211425

[ST.10/C]:

[J P 2002-211425]

出願人

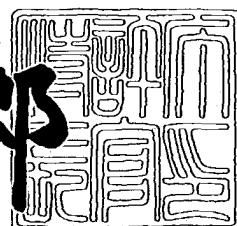
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3009558

【書類名】 特許願

【整理番号】 14253

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08K 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 市六 信広

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 吉野 正親

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 秋葉 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 塩原 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

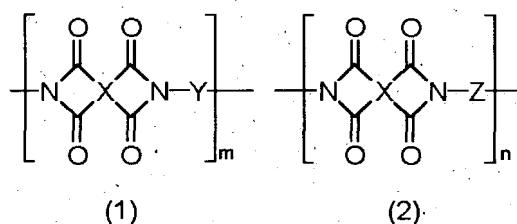
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂、その製造方法、
及びポリイミド樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式(1)及び(2)で示される繰り返し単位を有し、ジアミンとしてアミノ基が結合した芳香族環とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミンを用いて製造された、骨格中にフェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂。

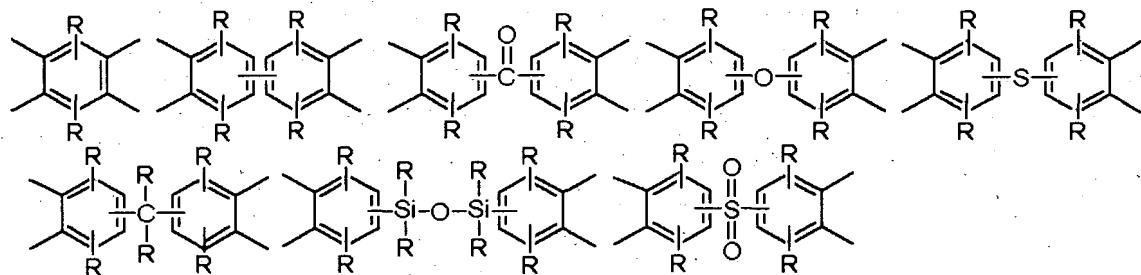
〔化 1〕



[式中、Xは下記群 [I] から選ばれる4価の有機基の1種又は2種以上、Yは、下記式 [II] で示されるフェノール性水酸基を有するジアミン残基Y₁と、下記群 [III] から選ばれる芳香族ジアミン残基Y₂とからなる2価の有機基、Zは下記式 [IV] で示されるシロキサンジアミン残基であり、Y₁／(Y₁ + Y₂)はモル比で0.01～1であり、m、nはそれぞれ自然数で、m／(m + n)は0.1～0.99であり、10≤m + n≤500である。

〔化2〕

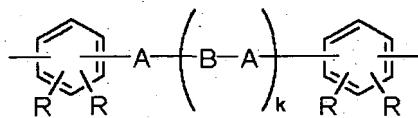
群 [I]



(Rは、独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換もしくは非置換の炭素数1～8の一価炭化水素基を示す。)

【化3】

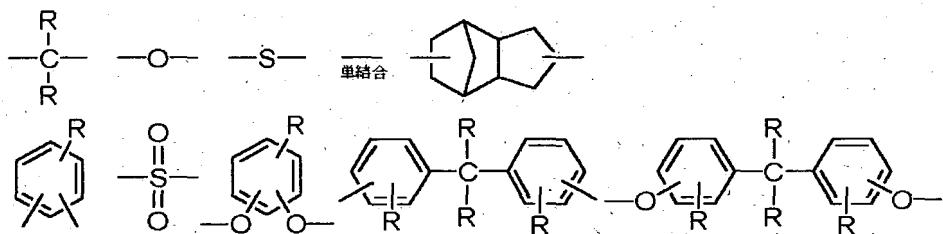
式 [I I]



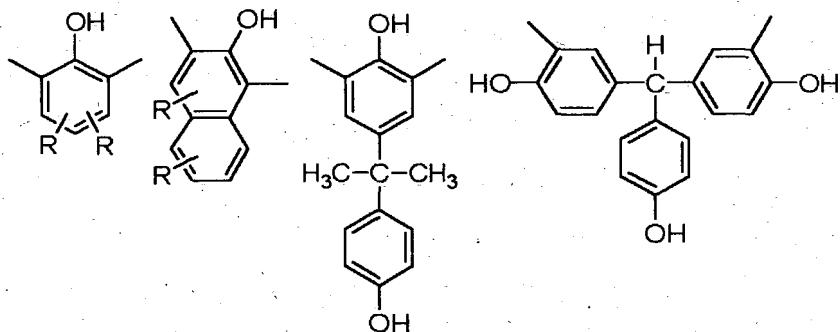
(Aは下記群 [I I a] から選ばれる基、Bは下記群 [I I b] から選ばれる基)

【化4】

群 [I I a]



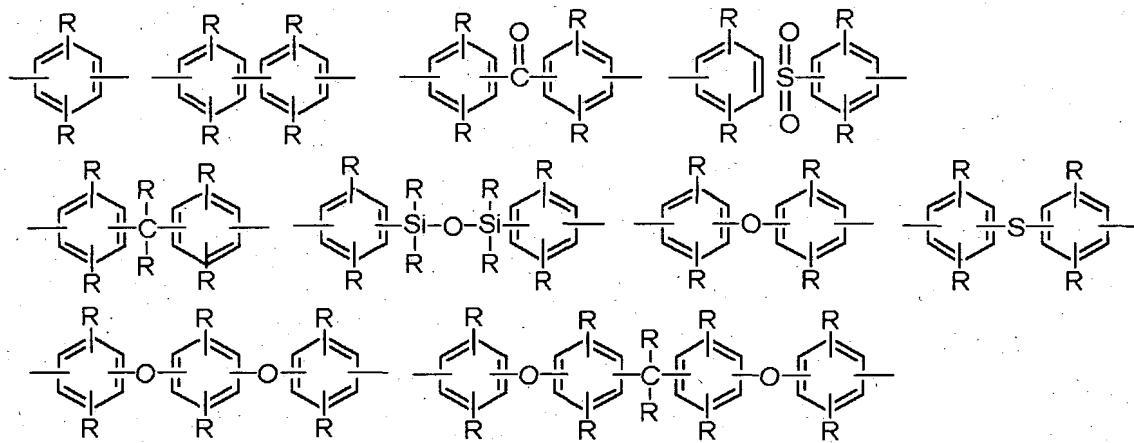
群 [I I b]



を示し、Rは上記と同様の意味を示し、kは1~5の自然数である。)

【化5】

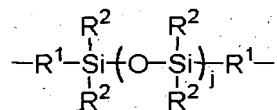
群 [I I I]



(Rは上記と同様の意味を示す。)

【化6】

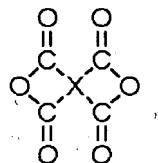
式 [I V]



(R¹は、独立に炭素数1～8のアルキレン基又はアリーレン基、R²は、独立に炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、jは4～60の整数を示す。)

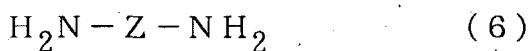
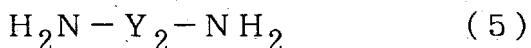
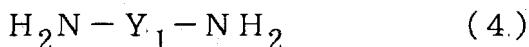
【請求項2】 下記一般式(3)

【化7】



(3)

で示されるテトラカルボン酸二無水物あるいはこの前駆体であるテトラカルボン酸又はそのエステル誘導体と、下記一般式(4)、(5)及び(6)



で示されるジアミン(但し、式(4)、(5)、(6)の各ジアミンの使用量を

それぞれ y_1 モル、 y_2 モル、 z モルとした場合、 $y_1 / (y_1 + y_2)$ が 0.01 ~ 1 であり、 $(y_1 + y_2) / (y_1 + y_2 + z)$ が 0.1 ~ 0.99 の比率を有する) とを、 式 (4) のジアミンのアミノ基 P と式 (3) のテトラカルボン酸二無水物の酸無水物残基 (あるいは 2 当量のカルボン酸基又はエステル基) Q との割合が $P / Q > 1$ のモル比の条件下で反応させる (但し、 上記式中、 X, Y_1 , Y_2 , Z は請求項 1 に記載した意味を示す) ことを特徴とする請求項 1 記載のポリイミド樹脂の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載のポリイミド樹脂を含むポリイミド樹脂組成物

【請求項 4】 更に、 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂を含む請求項 3 記載のポリイミド樹脂組成物。

【請求項 5】 更に、 エポキシ樹脂硬化剤を含む請求項 4 記載のポリイミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 高接着力、 高信頼性かつ低弾性率の良好な性能を与える各種プリント配線板、 半導体パッケージ用接着剤、 封止材などに好適なポリイミド樹脂及びその製造方法並びにそれを用いたポリイミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器の小型化、 多機能化に伴い、 プリント配線板や半導体パッケージの配線もより高密度化、 微細化が進んでいる。このため、 接着剤に対して、 高接着性能、 耐湿後の信頼性や、 実装の際の高温プロセスに対応し、 かつ電子部品を搭載する際の熱応力を緩和できる低弾性率材料が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来、 耐熱性に優れた樹脂であるポリイミドやポリアミドイミドに、 シロキサン構造を導入した、 低弾性率材料が開発されてきた。特開平3-189127号

公報、特開平4-264003号公報などには、いずれもシロキサン変性ポリアミドイミドが提案されている。しかしながら、これらの樹脂は、銅箔に対する接着力が十分でなく、耐熱性も十分でない。特開平10-60111号公報にはシロキサン変性ポリアミドイミドにマレイミド基を2個以上有する化合物を配合して、高温特性を改良することが提案されているが、この樹脂組成物は特に銅箔に対する接着性に劣る。特許第3221756号公報には、フェノール性水酸基を有するポリイミドシリコーンとエポキシ樹脂との耐熱性接着剤フィルムが提案されているが、フェノール性水酸基は立体的に密な位置に存在するために、エポキシ樹脂との反応が困難であり、フェノール性水酸基とエポキシ樹脂の反応によって生じる水酸基の接着効果が期待できない。

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高接着、耐温信頼性、低弾性率の良好な性能を与えるポリイミド樹脂、その製造方法、及びこのポリイミド樹脂を含むポリイミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

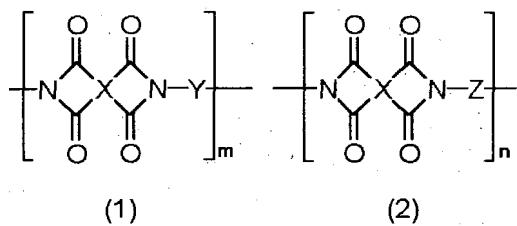
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記従来の欠点を解消すべく銳意検討を行った結果、アミノ基が結合する芳香族環とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミンを用いた、骨格中にフェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂がエポキシ樹脂との反応性が良好で、上記目的を達成する優れた性能を与え、これを有効成分とし、これに好ましくは2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂を配合したポリイミド樹脂組成物が、高接着、耐温信頼性が良好でかつ低弾性率な特性を有することを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】

従って、本発明は、下記構造式(1)及び(2)で示される繰り返し単位を有し、ジアミンとしてアミノ基が結合した芳香族環とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミンを用いて製造された、骨格中にフェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂を提供する。

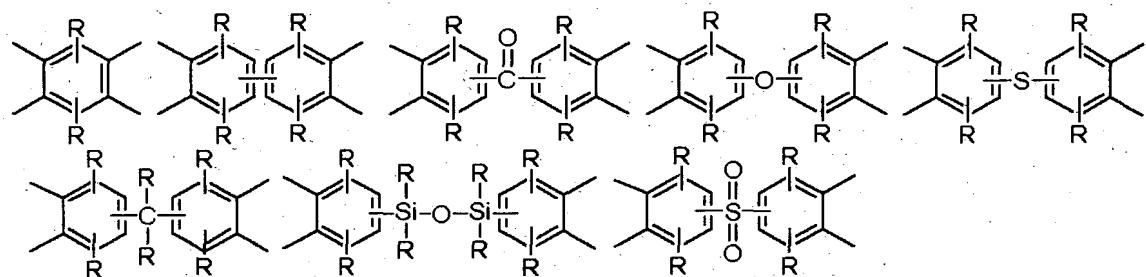
〔化 8 〕



[式中、Xは下記群 [I] から選ばれる4価の有機基の1種又は2種以上、Yは、下記式 [II] で示されるフェノール性水酸基を有するジアミン残基Y₁と、下記群 [III] から選ばれる芳香族ジアミン残基Y₂とからなる2価の有機基、Zは下記式 [IV] で示されるシロキサンジアミン残基であり、Y₁／(Y₁ + Y₂)はモル比で0.01~1であり、m, nはそれぞれ自然数で、m／(m + n)は0.1~0.99であり、10≤m + n≤500である。

〔化9〕

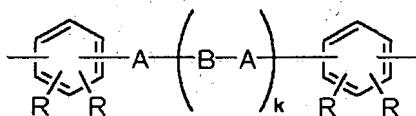
群 [I]



(Rは、独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換もしくは非置換の炭素数1～8の一価炭化水素基を示す。)

【化 10】

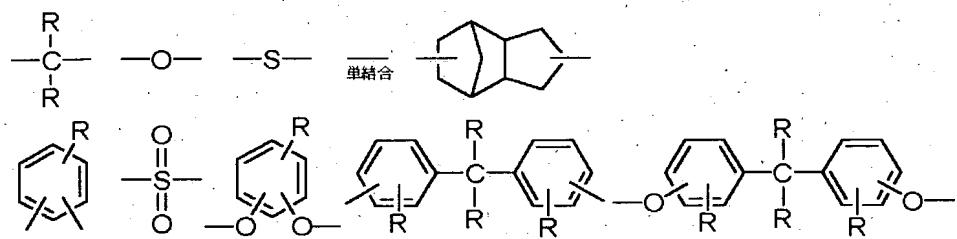
式 [I I]



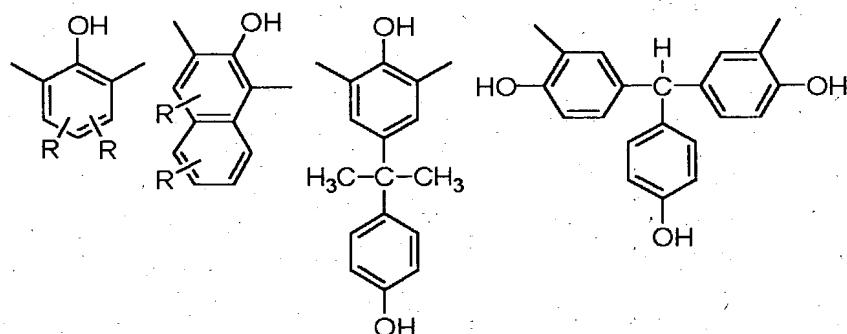
(Aは下記群 [I I a] から選ばれる基、Bは下記群 [I I b] から選ばれる基

【化11】

群 [I I a]



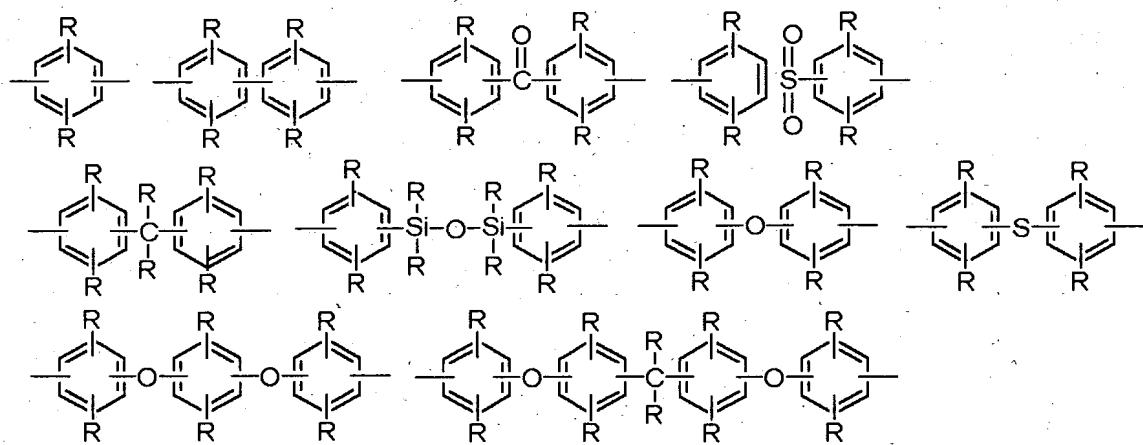
群 [I I b]



を示し、Rは上記と同様の意味を示し、kは1～5の自然数である。)

【化12】

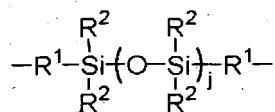
群 [I I I]



(Rは上記と同様の意味を示す。)

【化13】

式 [IV]

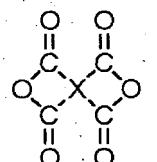


(R^1 は、独立に炭素数1～8のアルキレン基又はアリーレン基、 R^2 は、独立に炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、 j は4～60の整数を示す。)]

【0007】

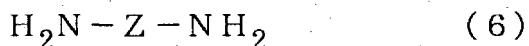
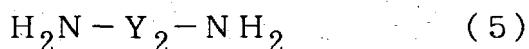
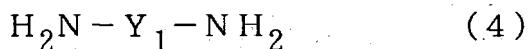
また、本発明は、下記一般式(3)

【化14】



(3)

で示されるテトラカルボン酸二無水物あるいはこの前駆体であるテトラカルボン酸又はそのエステル誘導体と、下記一般式(4)、(5)及び(6)



で示されるジアミン（但し、式(4)、(5)、(6)の各ジアミンの使用量をそれぞれ y_1 モル、 y_2 モル、 z モルとした場合、 $y_1/(y_1+y_2)$ が0.01～1であり、 $(y_1+y_2)/(y_1+y_2+z)$ が0.1～0.99の比率を有する）とを、式(4)のジアミンのアミノ基Pと式(3)のテトラカルボン酸二無水物の酸無水物残基（あるいは2当量のカルボン酸基又はエステル基）Qとの割合が $P/Q > 1$ のモル比の条件下で反応させる（但し、上記式中、X、 Y_1 、 Y_2 、Zは上記と同様の意味を示す）ことを特徴とする上記ポリイミド樹脂の製造方法を提供する。

【0008】

更に、ポリイミド樹脂と、好ましくは2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、更に好ましくはこれらに加えてエポキシ樹脂硬化剤を含むポリイミド樹

脂組成物を提供する。

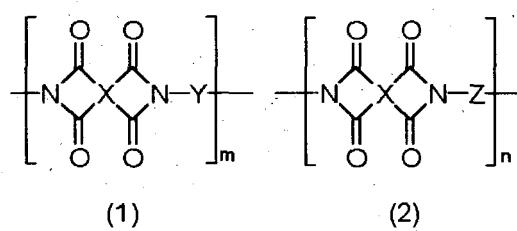
[0 0 0 9]

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のポリイミド樹脂は、下記構造式（1）及び（2）で示される繰り返し単位を有し、ジアミンとしてアミノ基が結合した芳香族環とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミンを用いて製造された、骨格中にフェノール性水酸基を有するものである。

[0 0 1 0]

【化 1.5】



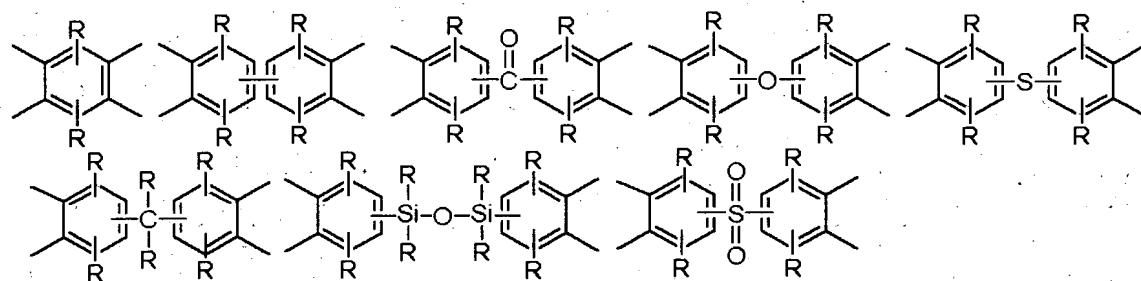
【0 0 1 1】

ここで、Xは下記群【I】から選ばれる4価の有機基の1種又は2種以上、Yは、下記式【III】で示されるフェノール性水酸基を有するジアミン残基Y₁と、下記群【III】から選ばれる芳香族ジアミン残基Y₂とからなる2価の有機基、Zは下記式【IV】で示されるシロキサンジアミン残基であり、m、nはそれぞれ自然数で、 $10 \leq m+n \leq 500$ である。この場合、m+nは、好ましくは20~400であり、またmは1~495、特に2~396、nは5~499、特に4~398で、m/(m+n)は0.1~0.99、n/(m+n)は0.01~0.9であることが好ましく、m/nは0.02~50、特に0.1~4.0であることが好ましい。一方、Y₁とY₂との割合は、Y₁/(Y₁+Y₂)がモル比で0.01~1であり、Y₂/(Y₁+Y₂)がモル比で0~0.99であり、好ましくはY₁/(Y₁+Y₂)が0.1~1、Y₂/(Y₁+Y₂)が0~0.9である。

[0 0 1 2]

【化16】

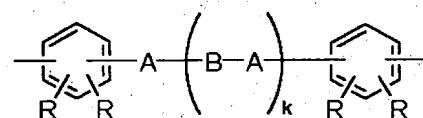
群 [I]



(Rは、独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換もしくは非置換の炭素数1～8の一価炭化水素基を示す。)

【化17】

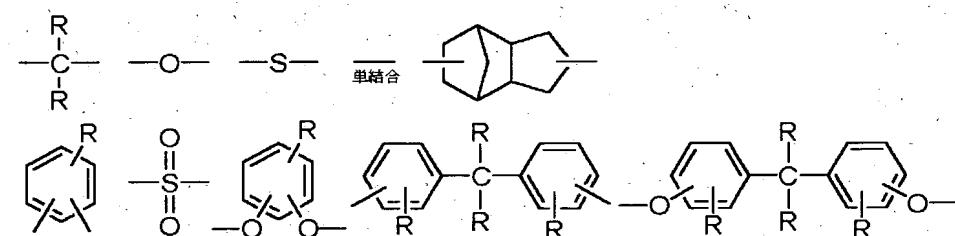
式 [II]



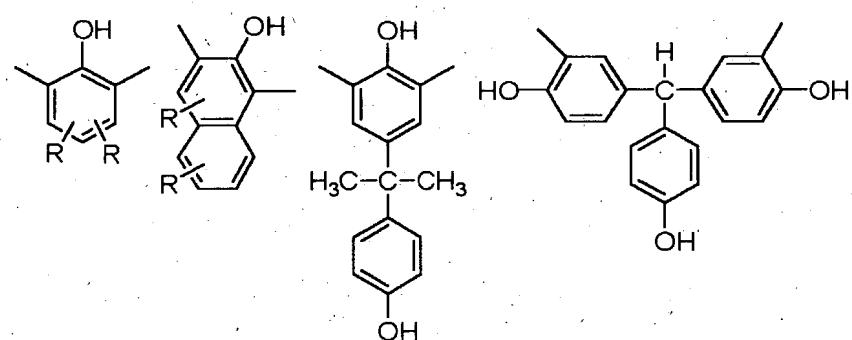
(Aは下記群 [II a] から選ばれる基、Bは下記群 [II b] から選ばれる基

【化18】

群 [II a]



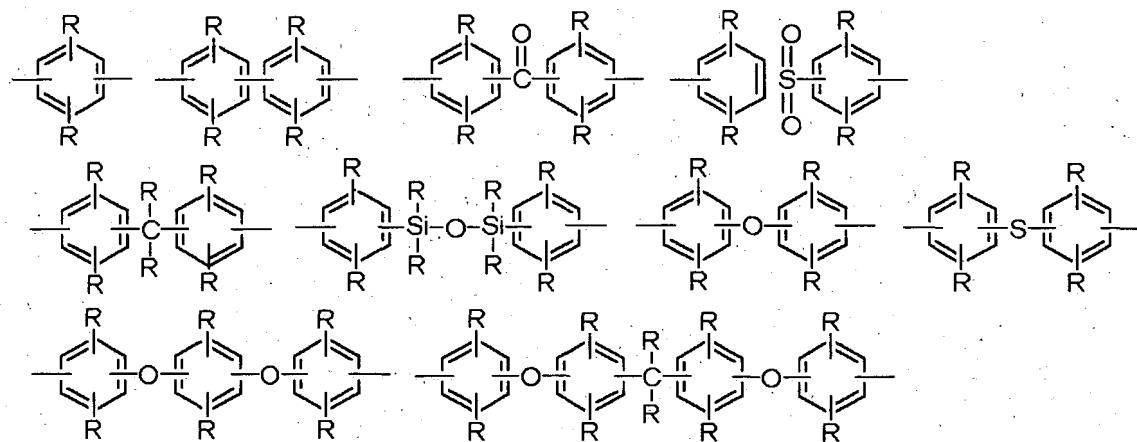
群 [II b]



を示し、Rは上記と同様の意味を示し、kは1～5の自然数である。)

〔化 19〕

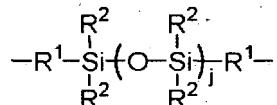
群 [I I I]



(Rは上記と同様の意味を示す。)

【化 20】

式 [IV]



(R¹は、独立に炭素数1～8のアルキレン基又はアリーレン基、R²は、独立に炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、jは4～60の整数を示す。)

[0 0 1 3]

ここで、上記Rのハロゲン原子としては、フッ素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、一価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基や、これらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハロゲン原子で置換された基が挙げられ、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、プロペニル、ヘキセニル、フェニル、トリフルオロメチル等を例示することができる。

[0 0 1 4]

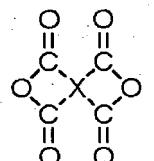
また、 R^1 のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テ

トラメチレン、ヘキサメチレン等が挙げられ、アリーレン基としてはフェニレン等が挙げられる。R²としては、上記Rで例示したアルキル基のほか、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェニル、トリル、キシリル等のアリール基が挙げられる。なお、jは4～60の整数であるが、好ましくは5～40の整数である。

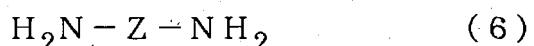
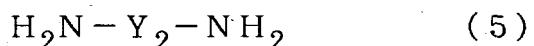
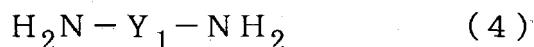
【0015】

本発明のポリイミド樹脂は、下記一般式(3)

【化21】



で示されるテトラカルボン酸二無水物あるいはこの前駆体であるテトラカルボン酸又はそのエステル誘導体と、下記一般式(4)、(5)及び(6)



で示されるジアミンとを反応させることにより得ることができる。但し、式(4)、(5)、(6)の各ジアミンの使用量をそれぞれy₁モル、y₂モル、zモルとした場合、その比率は、y₁/(y₁+y₂)が0.01～1であり、(y₁+y₂)/(y₁+y₂+z)が0.1～0.99であり、またX、Y₁(式[I1])、Y₂(式[I1I])、Zは上記した意味を示す。

【0016】

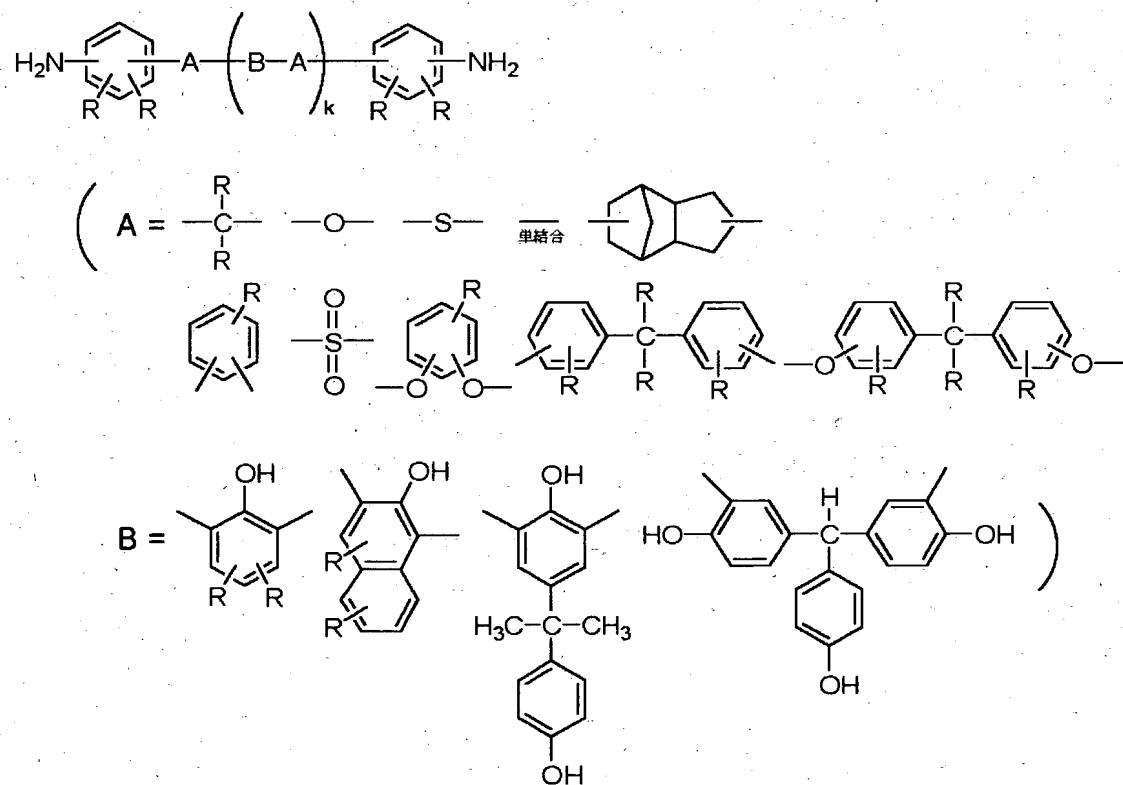
ここで、上記式(3)のテトラカルボン酸二無水物並びにその前駆体であるテトラカルボン酸及びそのエステル誘導体としては、ピロメリット酸、3,3',4,4'−ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,3',4'−ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4−カルボキシフェニル)スルホン、3,3',4,4'−ビフェニルテトラカルボン酸、ビス[4−(3,4−ジカルボキシフェノキシ)フェニル]−メタン、ビス[4−(3,4−ジカルボキシフェノキシ)フェニル]−エタン、2,2−ビス[4−(3,4−ジカルボキシフェノキシ)フェニル]

）フェニル] - プロパン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフルオロメタン、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 3, 3-テトラテトラメチルシロキサン、ビス [4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] メタン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテルなどのテトラカルボン酸、又はこれらの二無水物、エステルなどの反応性誘導体から選ばれた 1 種又は 2 種以上である。

【0017】

式 (4) のジアミンは、上記の通り、

【化22】



で示されるもので（上記式中、R, k は上述した意味を表す）、これらを 2 種以上併用することもできる。

【0018】

この場合、式 (4) のジアミンのアミノ基 P と式 (3) のテトラカルボン酸二無水物あるいはこの前駆体であるテトラカルボン酸又はそのエステル誘導体の酸無水物残基（あるいは 2 当量のカルボン酸基又はエステル基）Q との割合が P /

$Q > 1$ のモル比の条件下で反応させることが、副反応であるフェノール性水酸基と酸無水物基によるエステル化反応を低減させる点から必要である。より好ましくは、 $2 \leq P/Q \leq 100$ 、更に好ましくは、 $10 \leq P/Q \leq 100$ である。

【0019】

上記式(4)のフェノール性水酸基を有するジアミンの使用量はポリイミドを構成する全モノマー成分に対し 1 モル%以上、50 モル%以下が好ましい。特に好ましくは 5 モル%以上である。

【0020】

また、式(5)のジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、o-, m-, p-フェニレンジアミン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルファン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノジュレン、ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジアルキル-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニル、ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルファン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルファン、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-

アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ジアミノジフェニル、3,5-ジアミノベンゾトリフルオリド、2,5-ジアミノベンゾトリフルオリド、3,3'-ビストリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ビストリフルオロメチル-5,5'-ジアミノビフェニル、ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニル、ビス(フッ素化アルキル)-4,4'-ジアミノジフェニル、ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニル、ジブロモ-4,4'-ジアミノジフェニル、ビス(フッ素化アルコキシ)-4,4'-ジアミノジフェニル、ジフェニル-4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、4,4'-ビナフチルアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノ(N-アルキル)ベンズアニリド等が例示でき、これらを2種以上併用することもできる。

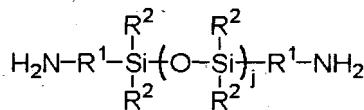
【0021】

なお、式(4)のジアミンと式(5)のジアミンとの使用割合(即ち、構造式中の Y_1 と Y_2 との割合)は、 $Y_1/(Y_1+Y_2)$ が1~100モル%(即ち、モル比で0.01~1)、 $Y_2/(Y_1+Y_2)$ が0~99モル%(即ち、モル比で0~0.99)であり、好ましくは $Y_1/(Y_1+Y_2)$ が10~100モル%、 $Y_2/(Y_1+Y_2)$ が0~90モル%である。 $Y_1/(Y_1+Y_2)$ が1モル%未満であると基材に対する良好な接着性が発現できない。

【0022】

式(6)のジアミンは、上記の通り、下記式

【化23】



(R^1 , R^2 , j は上述した意味を示す。)

で示されるもので、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,2,2-テ

トラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノブチル)-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)テトラメチルジシロキサン等が挙げられ、本発明のポリイミドに使用される式(6)のジアミノシロキサン成分は、ポリイミドを構成する全モノマー成分に対して1~50モル%が好ましく、より好ましくはポリイミドを構成する全モノマー成分の2~40モル%である。ジアミノシロキサン成分が1モル%未満では可撓性の付与効果に乏しく、50モル%を超えると透湿性が上昇して、耐熱性の低下が認められるため好ましくない。

【0023】

本発明の骨格中にフェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂の製造は、予めフェノール性水酸基を有する2官能以上のアミン成分あるいはフェノール性水酸基を有する2官能以上のアミン成分とフェノール性水酸基を含有しない2官能以上のアミン成分の混合物を反応容器中に分散又は溶解させ、2官能以上の酸無水物成分を溶媒に溶解又は分散させて低温で滴下攪拌後に加熱することで行うことができる。

【0024】

ポリイミドの溶媒としては、通常採用される溶解力の大きいN-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒や、含酸素溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ε -カプロラクトンなどのラクトン類が例示でき、この他に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのエステル類、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノンなどのケトン類、ブタノール、オクタノール、エチルセロソルブなどのアルコール類をはじめ、更に鎖状乃至は環状のアミド系、尿素系、スルフォキシド系、スルホン系、炭化水素系、ハロゲン系溶媒をポリイミドの安定性に影響を及ぼさない範囲で添加することができる。

【0025】

ここで、上記ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させる際には、先にフェノール性の水酸基のないジアミンとテトラカルボン酸二無水物を前述の溶媒中で反応させてアミック酸オリゴマーを製造する。本ポリイミド樹脂は酸無水物とアミンのモル比はほぼ1対1であることから、フェノール性水酸基を有するジアミンを含まないアミック酸オリゴマーは酸無水物リッチであり、末端に酸無水物基を有するオリゴマーとなっている。酸無水物末端のアミック酸オリゴマー溶液を、フェノール性水酸基を有するジアミン中に滴下することにより、溶液中のジアミン／酸無水物比率が1を超えないようにして、フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂の前駆体であるフェノール性水酸基を有するポリアミック酸を製造する。

【0026】

引き続き、得られたポリアミック酸溶液を80～250℃、好ましくは120～200℃の温度範囲で昇温することにより、ポリアミック酸のアミド部分の脱水閉環反応を進行させてポリイミド樹脂溶液が得られる。また、無水酢酸／ピリジン混合溶液をポリアミック酸溶液に添加し、次いで得られた溶液を50℃前後に昇温し、イミド化を行うこともできる。

【0027】

溶液中のジアミン／酸無水物比率が1を超えないようにする理由としては、酸無水物がリッチの条件にフェノール性水酸基を有するジアミンを滴下した場合、カルボン酸とアミンの反応によるアミド生成反応の他に、カルボン酸とフェノール性水酸基の反応によるエステル化反応も同時に起こってしまい、三次元で架橋してゲル化してしまう。このゲル化物はエステル結合構造を有するため、高温高湿度条件下で加水分解反応を起こし、低分子化して、耐温信頼性低下の原因となる。

【0028】

フェノール性水酸基と酸無水物末端のアミック酸オリゴマー溶液のエステル化反応を防止するために、アミック酸オリゴマーは脱水閉環して、酸無水物末端イミドオリゴマーにすることが好ましい。

【0029】

フェノール性水酸基と酸無水物基との反応によるエステル生成反応を防止するために、保護基によるフェノール性水酸基のキャップが可能であるが、工程費の増加、保護基の材料費増加の観点から工業用途では好ましくない。

【0030】

このようにして得られる本発明のポリイミド樹脂の重量平均分子量は、500～200,000、好ましくは1,000～100,000、特に1,000～50,000であることが好ましい。

【0031】

本発明のポリイミド樹脂は、アミノ基が結合するベンゼン環等の芳香族環とは異なるベンゼン環やナフタレン環等の芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミンを用いた、骨格中にフェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂であり、特に、該ポリイミド樹脂に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂と好ましくは硬化剤を配合したポリイミド樹脂組成物は、低弾性率であり、接着性、信頼性に優れている。この樹脂組成物をワニスとして支持基材上に塗布すれば、銅箔などとの密着性に優れた皮膜を得ることができる。

【0032】

本発明で用いる2個以上のグリシジル基を含有するエポキシ樹脂に特に制限はない。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、レゾルシノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール類のグリシジルエーテル、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸類のグリシジルエステル、アニリン、イソシアヌール酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したものなどのグリシジル型（メチルグリシジル型も含む）エポキシ樹脂、分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキセンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキシル-5,5-スピロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサン-*m*-ジオキサン等の脂環型エポキシ樹脂、パラキシリレン変性フェノ

ール樹脂のグリシジルエーテル、メタキシリレン・パラキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ジシクロペニタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、シクロペニタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂などが挙げられ、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

【0033】

本発明のエポキシ樹脂硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として働くものであれば特に制限はなく、例えばフェノール系化合物、酸無水物、アミン系化合物等があるが、このうちフェノール系化合物が好ましい。フェノール系化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂；フェノール類とジメトキシパラキシリレン等から合成されるキシリレン骨格を有するフェノール樹脂；ジシクロペニタジエン骨格を有するフェノール樹脂；シクロペニタジエン骨格を有するフェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；多環芳香族変性フェノール樹脂；キシリレン骨格を有するナフトール樹脂などが挙げられ、これらを単独又は2種類以上混合して用いることができる。

【0034】

この硬化剤の使用量は、硬化有効量であり、その具体的種類によって好適な配合量は相違するが、一般には前記エポキシ樹脂100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~50重量部の範囲とされる。これは、硬化剤の使用量が1重量部未満では、本発明の組成物を良好に硬化させることが困難となり、逆にそれが100重量部を超えると経済的に不利となるほか、エポキシ樹脂が希釈されて硬化に長時間を要するようになり、更には硬化物の物性が低下するという不

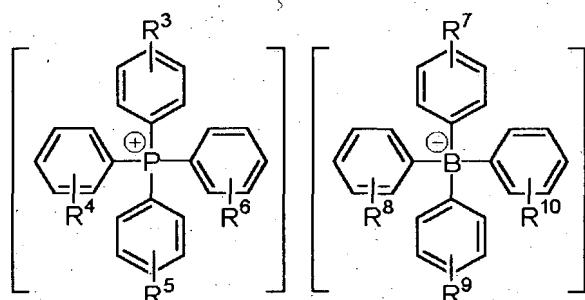
利が生じるからである。

【0035】

本発明で用いるエポキシ樹脂硬化触媒は特に制限はなく、リン系触媒としてはトリフェニルホスフィン、トリフェニルホスホニムトリフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートや下記に示すような化合物が挙げられる。

【0036】

【化24】



(式中、R³～R¹⁰は、水素原子、フッ素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、炭素数が1～8のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数が1～8のアルコキシ基、トリフルオロメチル基、フェニル基などが挙げられ、総ての置換基が同一でも異なっていてもよい。)

【0037】

また、アミン系触媒としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体などを配合することができ、これらの中から1種又は2種以上を用いることができる。

【0038】

エポキシ樹脂に対するエポキシ樹脂硬化剤と骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂の総和の化学当量比は特に制限されないが、0.7～1.3の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは0.8～1.2である。これはこの範囲に抑えることにおいて、それぞれの未反応分を少なく抑え、接着力、吸水量、電気特性等の経時劣化を低下させるのに有効である。

【0039】

本発明の骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂とエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤との配合比は重要である。本発明ではフェノール性の水酸基とエポキシ基との反応を利用して硬化反応を行うが、エポキシ基が少なすぎると被着体との接着力が十分でなく、また多すぎると過剰分のエポキシ樹脂により弾性率が上昇するため、柔軟なポリイミド樹脂組成物を作製するには不適となる。従ってエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の混合物は、ポリイミド樹脂100重量部に対して、1~900重量部、好ましくは5~400重量部である。

【0040】

また、上記エポキシ樹脂硬化触媒の配合量は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の合計100重量部に対して、通常、40重量部以下(0~40重量部)、好ましくは0.01~40重量部、より好ましくは0.1~20重量部程度とすることができる。エポキシ樹脂硬化触媒の配合量が少なすぎると硬化に長時間を要したり、十分な硬化性が得られない場合があり、多すぎると組成物の保存安定性に乏しくなる場合がある。

【0041】

本発明のポリイミド樹脂組成物は、上記成分を配合した後、成分を分離させないために、5分以上よく攪拌することが望ましい。このようにして得られたポリイミド樹脂組成物は、シクロヘキサンやNMPなどの非プロトン性極性溶媒に可溶で、そのままワニスとして用いることができる。

【0042】

本発明のポリイミド樹脂組成物は、支持基材上に塗布すれば、銅箔などとの密着性に優れた皮膜を得ることができる。この皮膜は、通常160℃以上、好ましくは200℃以上の加熱によって硬化させることができる。

【0043】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、部は重量部を示す。

【0044】

【合成例1】

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、分子鎖両末端が γ -アミノプロピルジメチルシロキシ基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン：KF-8010（信越化学工業（株）製）44.03部、反応溶媒としてシクロヘキサン100部を仕込み、80°Cで攪拌し、ジアミンを分散させた。酸無水物として6FDA(2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン)38.72部とシクロヘキサン100部の溶液を滴下して80°Cで8時間攪拌反応を行うことにより、酸無水物リッチのアミック酸オリゴマーを合成した。

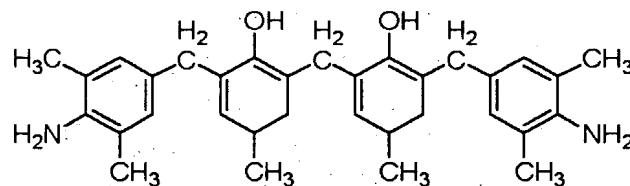
【0045】

次に、下記に示すフェノール性水酸基を有する芳香族ジアミン（ジアミン-1）17.25部と100部のシクロヘキサン100部を環流冷却器が連結されたコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに仕込み、分散させ、前記の酸無水物リッチのポリアミック酸溶液を滴下した。その後、トルエン25mlを投入してから温度を上げ、約160°Cで2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160°Cでトルエンを完全に除去した。反応終了後、骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂の400部のシクロヘキサン溶液が得られた。得られた溶液の溶媒を留去後、減圧乾燥してポリイミド樹脂を得た。

【0046】

【化25】

ジアミン-1



【0047】

得られた樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、1780cm⁻¹及び1720cm⁻¹にイミド基に基づく吸収を確認し、3500cm⁻¹にフェノール性水酸基

に基づく吸収を確認した。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) にて本樹脂の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) を測定したところ、30000であった。熱機械測定によるガラス転移点は115°Cであった。

【0048】

[合成例2]

環流冷却器を連結したコック付き25m1の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、分子鎖両末端がγ-アミノプロピルジメチルシロキシ基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン：KF-8010（信越化学工業（株）製）44.03部、反応溶媒としてシクロヘキサン100部を仕込み、80°Cで攪拌し、ジアミンを分散させた。酸無水物として6FDA (2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン) 38.72部とシクロヘキサン100部の溶液を滴下して80°Cで8時間攪拌反応を行うことにより、酸無水物リッチのアミック酸オリゴマーを合成した。

【0049】

その後、トルエン25m1を投入してから温度を上げ、約160°Cで2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160°Cでトルエンを完全に除去し、酸無水物リッチのイミド溶液を得た。

【0050】

次に、上記に示すフェノール性水酸基を有する芳香族ジアミン（ジアミン-1）17.25部と100部のシクロヘキサンを環流冷却器が連結されたコック付き25m1の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに仕込み、分散させ、前記の酸無水物リッチのイミド溶液を滴下した。その後、トルエン25m1を投入してから温度を上げ、約160°Cで2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160°Cでトルエンを完全に除去した。反応終了後、骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂の400部のシクロヘキサン溶液が得られた。得られた

溶液の溶媒を留去後、減圧乾燥してポリイミド樹脂を得た。

【0051】

得られた樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、 1780 cm^{-1} 及び 1720 cm^{-1} にイミド基に基づく吸収を確認し、 3500 cm^{-1} にフェノール性水酸基に基づく吸収を確認した。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）にて本樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）を測定したところ、32000であった。熱機械測定によるガラス転移点は 120°C であった。

【0052】

〔合成例3〕

環流冷却器を連結したコック付き 25 ml の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに、上記に示すフェノール性水酸基を有する芳香族ジアミン（ジアミン-1）17.25部、分子鎖両末端が γ -アミノプロピルジメチルシロキシ基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン：K F-8010（信越化学工業（株）製）44.03部、反応溶媒としてシクロヘキサン200部を仕込み、 80°C で攪拌し、ジアミンを分散させた。そして、酸無水物として6FDA（2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロブロパン）38.72部とシクロヘキサン100部の溶液を滴下して 80°C で8時間攪拌反応を行ったところ、ゲル化物が生成した。その後、トルエン 25 ml を投入してから温度を上げ、約 160°C で2時間環流させた。水分定量受器に水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、 160°C でトルエンを完全に除去した。反応終了後、骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂の400部のシクロヘキサン溶液を得た。得られた溶液の溶媒を留去後、減圧乾燥してポリイミド樹脂を得た。

【0053】

得られた樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示す 3200 cm^{-1} 及び 3300 cm^{-1} にアミック酸に基づく吸収が現れ

、 1780 cm^{-1} 及び 1720 cm^{-1} にイミド基に基づく吸収を確認し、 3500 cm^{-1} にフェノール性水酸基に基づく吸収を確認した。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）にて本樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）を測定したところ、25000であった。熱機械測定によるガラス転移点は 100°C であった。

【0054】

[合成例4～7]

表1に示すような配合量で各種ジアミン（分子鎖両末端が γ -アミノプロピルジメチルシロキシ基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン：K F - 8010（信越化学工業（株）製）、芳香族ジアミン：B A P P（2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン）の両方もしくはどちらか一方をシクロヘキサンノン200部に溶解させた以外は合成例1に準じて、最初フェノール性の水酸基のないジアミンと酸無水物とでポリアミック酸を合成し（合成例7）、更にこれをフェノール性水酸基を有するジアミン（ジアミン成分として合成例4, 5はジアミン-1、合成例6はフェノール性水酸基とアミノ基が同一の芳香族環に結合した芳香族ジアミン：H A B 4, 4' - (3, 3' -ジヒドロキシ)ジアミノビフェニルを使用）の溶液中に滴下してフェノール性水酸基を有するポリアミック酸を合成し、合成例1と同様にしてポリイミド樹脂のシクロヘキサンノン溶液を得た。

【0055】

[合成例8]

環流冷却器を連結したコック付き 25 ml の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、分子鎖両末端が γ -アミノプロピルジメチルシロキシ基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン：K F - 8010（信越化学工業（株）製）42.95部、反応溶媒としてシクロヘキサンノン100部を仕込み、 80°C で攪拌し、ジアミンを分散させた。酸無水物として6FDA（2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン）37.78部とシクロヘキサンノン100部の溶液を滴下して 80°C で8時間攪拌反応を行うことにより、酸無水物リッチのアミック酸オリゴマーを合成した。

【0056】

その後、トルエン25mlを投入してから温度を上げ、約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160℃でトルエンを完全に除去し、酸無水物リッチのイミド溶液を得た。

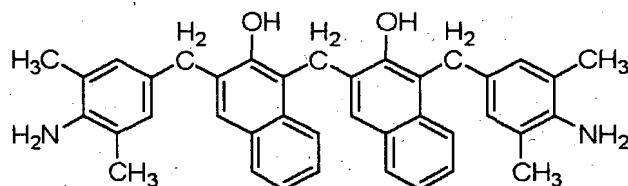
【0057】

次に、下記に示すフェノール性水酸基を有する芳香族ジアミン（ジアミン-2）19.27部と100部のシクロヘキサンを環流冷却器が連結されたコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに仕込み、分散させ、前記の酸無水物リッチのイミド溶液を滴下した。その後、トルエン25mlを投入してから温度を上げ、約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160℃でトルエンを完全に除去した。反応終了後、骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂の400部のシクロヘキサン溶液が得られた。得られた溶液の溶媒を留去後、減圧乾燥してポリイミド樹脂を得た。

【0058】

【化26】

ジアミン-2



【0059】

得られた樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、 1780 cm^{-1} 及び 1720 cm^{-1} にイミド基に基づく吸収を確認し、 3500 cm^{-1} にフェノール性水酸基に基づく吸収を確認した。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）にて本樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）を測定したところ、32000であった。熱機械測定によるガラス転移点は125℃であ

つた。

【0060】

【合成例9】

環流冷却器を連結したコック付き25m1の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、ジアミノシロキサン：KF-8010（信越化学工業（株）製）44.00部、反応溶媒としてシクロヘキサン100部を仕込み、80℃で攪拌し、ジアミンを分散させた。酸無水物として6FDA(2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン)38.70部とシクロヘキサン100部の溶液を滴下して80℃で8時間攪拌反応を行うことにより、酸無水物リッチのアミック酸オリゴマーを合成した。

【0061】

その後、トルエン25m1を投入してから温度を上げ、約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160℃でトルエンを完全に除去し、酸無水物リッチのイミド溶液を得た。

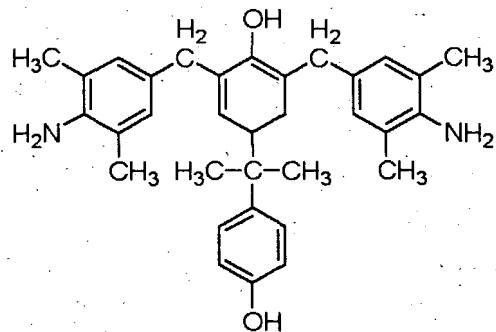
【0062】

次に、下記に示すフェノール性水酸基を有する芳香族ジアミン（ジアミン-3）17.30部と100部のシクロヘキサンを環流冷却器が連結されたコック付き25m1の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに仕込み、分散させ、前記の酸無水物リッチのイミド溶液を滴下した。その後、トルエン25m1を投入してから温度を上げ、約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160℃でトルエンを完全に除去した。反応終了後、骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂の400部のシクロヘキサン溶液が得られた。得られた溶液の溶媒を留去後、減圧乾燥してポリイミド樹脂を得た。

【0063】

【化27】

ジアミン-3



【0064】

得られた樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、 1780 cm^{-1} 及び 1720 cm^{-1} にイミド基に基づく吸収を確認し、 3500 cm^{-1} にフェノール性水酸基に基づく吸収を確認した。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) にて本樹脂の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) を測定したところ、31000であった。熱機械測定によるガラス転移点は 115°C であった。

【0065】

〔合成例10〕

環流冷却器を連結したコック付き 25 ml の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに、ジアミノシロキサン: K F - 8010 (信越化学工業 (株) 製) 43.07部、反応溶媒としてシクロヘキサン 100 部を仕込み、 80°C で攪拌し、ジアミンを分散させた。酸無水物として6FDA (2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン) 37.88部とシクロヘキサン 100 部の溶液を滴下して 80°C で8時間攪拌反応を行うことにより、酸無水物リッチのアミック酸オリゴマーを合成した。

【0066】

その後、トルエン 25 ml を投入してから温度を上げ、約 160°C で2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、 160°C でトルエンを完全に除去し、酸無水物リッチのイミド溶液を得た。

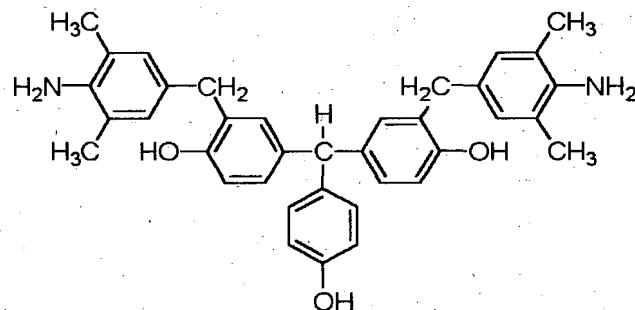
【0067】

次に、下記に示すフェノール性水酸基を有する芳香族ジアミン（ジアミン-4）19.05部と100部のシクロヘキサンを環流冷却器が連結されたコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに仕込み、分散させ、前記の酸無水物リッチのイミド溶液を滴下した。その後、トルエン2.5mlを投入してから温度を上げ、約160°Cで2時間環流させた。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、160°Cでトルエンを完全に除去した。反応終了後、骨格中にフェノール性の水酸基を有するポリイミド樹脂の400部のシクロヘキサン溶液が得られた。得られた溶液の溶媒を留去後、減圧乾燥してポリイミド樹脂を得た。

【0068】

【化28】

ジアミン-4



【0069】

得られた樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、 1780 cm^{-1} 及び 1720 cm^{-1} にイミド基に基づく吸収を確認し、 3500 cm^{-1} にフェノール性水酸基に基づく吸収を確認した。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)にて本樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)を測定したところ、31000であった。熱機械測定によるガラス転移点は115°Cであった。

【0070】

【表1】

合成例1～10の配合例及び測定値

成分(重量部)	合成例 1		合成例 2		合成例 3		合成例 4		合成例 5	
6FDA	38.72	50モル%	38.72	50モル%	38.72	50モル%	39.19	50モル%	39.43	50モル%
KF-8010	44.03	30モル%	44.03	30モル%	44.03	30モル%	44.56	30モル%	44.82	30モル%
BAPP	0.00	0モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%	7.53	10モル%	11.36	15モル%
ジアミン-1	17.25	20モル%	17.25	20モル%	17.25	20モル%	8.73	10モル%	4.39	5モル%
HAB	0.00	0モル%								
シクロヘキサン	300.00		300.00		300.00		300.00		300.00	
フェノール当量	1389		1389		1389		2744		5453	
重量平均分子量	30000		31000		25000		32000		33000	
ガラス転移点(℃)	115		120		100		95		90	
ヤング率(Mpas)	1000		1000		900		800		750	
成分(重量部)	合成例 6		合成例 7		合成例 8		合成例 9		合成例 10	
6FDA	42.89	50モル%	39.67	50モル%	37.78	50モル%	38.70	50モル%	37.88	50モル%
KF-8010	48.76	30モル%	45.10	30モル%	42.95	30モル%	44.00	30モル%	43.07	30モル%
BAPP	0.00	0モル%	15.24	20モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%
ジアミン-1	0.00	0モル%								
HAB	8.35	20モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%
ジアミン-2	0.00	0モル%	0.00	0モル%	19.27	20モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%
ジアミン-3	0.00	0モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%	17.30	20モル%	0.00	0モル%
ジアミン-4	0.00	0モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%	0.00	0モル%	19.05	20モル%
シクロヘキサン	300.00		300.00		300.00		300.00		300.00	
フェノール当量	1250		—		1249		1390		842	
重量平均分子量	35000		35000		32000		31000		33000	
ガラス転移点(℃)	80		75		125		115		125	
ヤング率(Mpas)	750		700		1050		950		1050	

【0071】

なお、ポリイミド試験片の作製方法、ガラス転移点、ヤング率の測定方法は下記の通りである。

[ポリイミド試験片作製方法]

本発明のポリイミド試験片は、次のようにして作製した。まず、有機性セパレータや金属箔等の支持体を準備した。合成例1～1.0で得られたポリイミド耐熱樹脂のシクロヘキサン溶液を作製し、その溶液を乾燥後の膜厚が50μmになるように、上記支持体の上にキャスティング法等により塗工した。これを80℃で30分間乾燥した。得られた試験片フィルムを有機性セパレータや金属箔等の支持体上から剥がして、ステンレス棒に固定し、175℃で1時間熱処理し、乾燥硬化させた。その後、上記支持体を剥離、エッチング等により除去することにより目的とするポリイミド耐熱樹脂フィルムを得た。

【0072】

[ガラス転移点]

合成例1～10で得られた耐熱樹脂組成物のシクロヘキサノン溶液を用い、前述の試験片作製方法により作製した。作製した試験片をステンレス枠に固定し、175℃で1時間熱処理し、乾燥硬化させた。20mm×5mm×50μmの試験片に関してガラス転移点を測定した。測定には熱機械特性の測定装置のTMA-2000（アルバック理工製）を用い、引張りモード、チャック間距離15mm、測定温度25～300℃、昇温速度10℃/分、測定荷重10gの条件でガラス転移点を測定した。

【0073】

[ヤング率]

合成例1～10で得られた耐熱樹脂組成物のシクロヘキサノン溶液を用い、前述の試験片作製方法により作製した。作製した試験片をステンレス枠に固定し、175℃で1時間熱処理し、乾燥硬化させた。20mm×5mm×50μmの試験片に関して動的粘弾性率を測定した。測定には動的粘弾性測定装置を用い、引張りモード、チャック間距離15mm、測定温度20～300℃、昇温速度5℃/分、測定周波数30Hzの条件で、25℃におけるヤング率を測定した。

【0074】

[実施例1]

合成例1で得られたポリイミドのシクロヘキサノン溶液20部に、表2に示されるように、62.93部のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂：EO CN1020（日本化薬社製、220g/EQ）、31.07部のフェノールノボラック：TD2131（大日本インキ（株）製、110g/EQ）、1部の3級リン系触媒：TPP（北興化学社製）と固形物重量%が25%となるように295.00部のシクロヘキサノンを添加後に攪拌し、耐熱樹脂組成物を得た。次に以下に示すような方法で、ガラス転移点、ヤング率、銅ポリイミド接着強度、5%重量減少温度を測定した。結果を表2に併記する。

【0075】

[実施例2～9]

合成例1、2、4、5、8、9、10で得られたポリイミドのシクロヘキサン溶液に表2記載の配合比となるような配合比でオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂：E O C N 1 0 2 0、フェノールノボラック樹脂：T D 2 1 3 1、3級リン系硬化触媒、シクロヘキサンを添加後に搅拌してポリイミド樹脂組成物を得て同様の実験に供した。結果を表2に併記する。

【0076】

【比較例1～7】

合成例3、6、7で得られたポリイミドのシクロヘキサン溶液に表3記載の配合比となるような配合比でオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂：E O C N 1 0 2 0、フェノールノボラック樹脂：T D 2 1 3 1、3級リン系硬化触媒、シクロヘキサンを添加後に搅拌して耐熱樹脂組成物を得て同様の実験に供した。結果を表3に併記する。

【0077】

【表2】

成分(重量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリイドの重量%(固形分中)	5%	50%	85%	85%	85%	85%
EOCN1020	62.93	35.64	14.42	14.42	14.42	12.20
TD2131	31.07	13.86	0.48	0.48	0.48	2.70
TPP	1.00	0.50	0.10	0.10	0.10	0.10
合成例1 固形分	5.00	50.00	85.00			
合成例2 固形分				85.00		
合成例4 固形分					85.00	
合成例5 固形分						85.00
シクロヘキサン	300.00	300.00	300.00	300.00	300.00	300.00
ガラス転移点(°C)	150	145	140	140	110	105
ヤング率(Mpas)	1800	1600	1050	1050	950	800
接着強度(kgf/cm ²)	20.0	12.0	7.0	8.0	6.0	5.0
PCT 後接着強度(kgf/cm ²)	17.0	11.0	7.0	8.0	6.0	5.0
成分(重量部)	実施例7	実施例8	実施例9			
ポリイドの重量%(固形分中)	85%	85%	85%			
EOCN1020	14.42	14.90	14.42			
TD2131	0.48	0.00	0.48			
TPP	0.10	0.10	0.10			
合成例8 固形分	85.00					
合成例9 固形分		85.00				
合成例10 固形分			85.00			
シクロヘキサン	300.00	300.00	300.00			
ガラス転移点(°C)	145	140	160			
ヤング率(Mpas)	1050	1000	1300			
接着強度(kgf/cm ²)	7.0	7.5	6.5			
PCT 後接着強度(kgf/cm ²)	7.0	7.5	6.5			

【0078】

【表3】

成分(重量部)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリイドの重量%(固形分中)	5%	9%	16%	5%
EOCN1020	62.96	35.93	14.92	62.67
TD2131	31.04	13.57	0.00	31.33
TPP	1.00	0.50	0.10	1.00
合成例3 固形分				
合成例6 固形分	5.00	50.00	85.00	
合成例7 固形分				5.00
シクロヘキサン	300.00	300.00	300.00	300.00
ガラス転移点(℃)	140	135	130	135
ヤング率(Mpas)	1700	1500	1000	1800
接着強度(kgf/cm ²)	18.0	10.0	6.0	16.0
PCT 後接着強度(kgf/cm ²)	6.0	3.0	2.0	5.0
成分(重量部)	比較例5	比較例6	比較例7	
ポリイドの重量%(固形分中)	50%	85%	85%	
EOCN1020	33.00	9.93	14.42	
TD2131	16.50	4.97	0.48	
TPP	0.50	0.10	0.10	
合成例3 固形分			85.00	
合成例6 固形分				
合成例7 固形分	50.00	85.00		
シクロヘキサン	300.00	300.00	300.00	
ガラス転移点(℃)	100	90	140	
ヤング率(Mpas)	1500	800	1050	
接着強度(kgf/cm ²)	9.0	6.0	6.5	
PCT 後接着強度(kgf/cm ²)	2.0	1.0	3.5	

【0079】

〔ポリイミド樹脂組成物試験片作製方法〕

本発明のポリイミド樹脂組成物試験片は、次のようにして作製した。まず、有機性セパレータや金属箔等の支持体を準備した。実施例1～9、比較例1～7で得られたポリイミド樹脂組成物試験片のシクロヘキサン溶液を作製し、その溶液を乾燥後の膜厚が50 μmになるように、上記支持体の上にキャスティング法等により塗工した。これを80℃で30分間乾燥した。得られた接着フィルムを有機性セパレータや金属箔等の支持体上から剥がして、ステンレス枠に固定し、175℃で1時間熱処理し、乾燥硬化させた。その後、上記支持体を剥離、エッティング等により除去することにより、目的とするポリイミド樹脂組成物試験片を得た。

【0080】

[ガラス転移点]

実施例1～9、比較例1～7で得られたポリイミド樹脂組成物試験片を前述の方法で作製した。得られたポリイミド樹脂組成物試験片をステンレス枠に固定し、175℃で1時間熱処理し、硬化させた。20mm×5mm×50μmの試験片に関してガラス転移点を測定した。測定には熱機械特性の測定装置のTMA-2000（アルバック理工製）を用い、引張りモード、チャック間距離1.5mm、測定温度25～300℃、昇温速度10℃/分、測定荷重10gの条件でガラス転移点を測定した。

【0081】

[ヤング率]

実施例1～9、比較例1～7で得られたポリイミド樹脂組成物試験片を前述の方法で作製した。得られたポリイミド樹脂組成物試験片をステンレス枠に固定し、175℃で1時間熱処理し、硬化させた。20mm×5mm×50μmの試験片に関して動的粘弾性率を測定した。測定には動的粘弾性測定装置を用い、引張りモード、チャック間距離1.5mm、測定温度20～300℃、昇温速度5℃/分、測定周波数30Hzの条件で、25℃におけるヤング率を測定した。

【0082】

[接着強度]

実施例1～9、比較例1～7で得られたポリイミド樹脂組成物ワニスを5mm×5mmの大きさで穴をあけた180μm厚みのテフロンフィルムを貼り付けた18mm×18mmの42アロイ板上に塗布した。これを気流中で80℃で30分間乾燥し、溶剤を除去した。以下の実験において凸版印刷社製KAKU-4242アロイを試験片として用いた。前述のポリイミド樹脂組成物を塗布した42アロイ試験片の間に挟んで、150℃、6kgf/cm²、1分間で圧着した。この圧着した積層体を80℃で1時間、150℃で1時間、200℃で1時間、窒素気流中、加熱処理してポリイミド樹脂組成物層を硬化させ、接着用試験片を製造した。その後、島津社製のオートグラフ引張り試験機を用いて、速度2.0mm/分で剪断接着力を測定した。

【0083】

[P.C.T.後の接着強度]

実施例1～9、比較例1～7で得られたポリイミド樹脂組成物ワニスを5mm×5mmの大きさで穴をあけた180μm厚みのテフロンフィルムを貼り付けた18mm×18mmの42アロイ板上に塗布した。これを気流中で80℃で30分間乾燥し、溶剤を除去した。以下の実験において、凸版印刷社製KAKU-42 42アロイを試験片として用いた。前述のポリイミド樹脂組成物を塗布した42アロイ試験片の間に挟んで、150℃, 6kgf/cm², 1分間で圧着した。この圧着した積層体を80℃で1時間、150℃で1時間、200℃で1時間、窒素気流中、加熱処理してポリイミド樹脂組成物層を硬化させ、接着用試験片を製造した。前述の試験片をP.C.T.条件下で24時間保持した後、島津社製のオートグラフ引張り試験機を用いて、速度2.0mm/分で剪断接着力を測定した。

【0084】

【発明の効果】

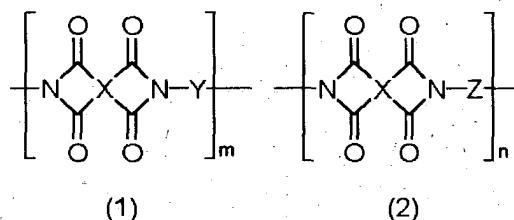
本発明のポリイミド樹脂及びそれを用いたポリイミド樹脂組成物は、接着性、耐熱性が要求されるワニス、接着剤及び接着フィルム等に使用でき、塗料分野、配線板・電気分野、自動車分野、建築・建材分野等に幅広く使用することができる。そして、それは従来の樹脂に比べて、特に耐熱性に優れるだけでなく、乾燥性、フィルム成形性、電気特性などにも優れた特性を示す。更に樹脂組成物を接着フィルムとして層間絶縁性の接着剤として使用した場合、加熱による機械特性の低下を防ぎ、層間絶縁抵抗や耐熱信頼性が向上するほか、従来の樹脂系では対応できなかったような高温のプロセスにおいても用いることができる。

【畫類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記構造式(1)及び(2)で示される繰り返し単位を有し、ジアミンとしてアミノ基が結合した芳香族環とは異なる芳香族環にフェノール性水酸基を有するジアミンを用いて製造された、骨格中にフェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂。

【化 1】



(式中、Xは4価の有機基、Yはフェノール性水酸基を有するジアミン残基Y₁と、芳香族ジアミン残基Y₂とからなる2価の有機基、Zはシロキサンジアミン残基、m、nはそれぞれ自然数)

【効果】 本発明のポリイミド樹脂及びそれを用いたポリイミド樹脂組成物は、接着性、耐熱性が要求されるワニス、接着剤及び接着フィルム等に使用できる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社